

No English title available.

Patent Number: DE19623611

Publication date: 1997-12-18

Inventor(s): MUELLER ULRICH DR (DE); RIEBER NORBERT DR (DE); SCHULZ MICHAEL DR (DE); WUERZ HARALD (DE); GROSCH GEORG HEINRICH DR (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested
Patent: ☐ DE19623611Application
Number: DE19961023611 19960613Priority Number
(s): DE19961023611 19960613IPC
Classification: C07D301/12; C07D303/04; B01J29/89EC
Classification: C07D301/12, B01J29/04, B01J29/04G, C07D303/04Equivalents: AU3093297, ☐ WO9747614

Abstract

A process for producing epoxides from olefines and hydrogen peroxide or hydroperoxides using an oxidation catalyst based on titanium or vanadium silicalites with a zeolithic structure and in the absence of an anthrahydroquinone/anthroquinone redox system, in which the oxidation catalyst is formed by solidifying shaping processes.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 196 23 611 A 1

⑤ Int. Cl. 6:
C 07 D 301/12
C 07 D 303/04
B 01 J 29/89
// (B 01 J 29/04,
103:40)

⑳ Aktenzeichen: 196 23 611.8
㉑ Anmeldetag: 13. 6. 96
㉒ Offenlegungstag: 18. 12. 87

DE 196 23 611 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67083 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim,
DE; Müller, Ulrich, Dr., 67434 Neustadt, DE; Schulz,
Michael, Dr., 67087 Ludwigshafen, DE; Rieber,
Norbert, Dr., 68269 Mannheim, DE; Würz, Harald,
67487 Malkammer, DE

㉓ Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid

㉔ Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsystems, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.

DE 196 23 611 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur.

Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und wässrigem Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Titansilikaten als Epoxidierungskatalysatoren sind aus der EP-A 100 119 (1) und der US-A 5 384 418 bzw. US-A 5 463 090 (2) bekannt.

Gemäß (1) wird die Epoxidierung von Ethylen, Propen, Allylchlorid, 2-Buten, 1-Octen, 1-Tridecen, Mesityloxid, Isopren, Cycloocten und Cyclohexen mittels 36 gew.-%igem wässrigem H_2O_2 in Gegenwart eines Titansilikats, welcher in gepulverter Form oder mit einer Teilchengrößenverteilung von 25 bis 60 mesh (entsprechend einer Siebmaschenweite von 0,25 mm bis ca. 0,7 mm) vorliegt, in einem Autoklaven durchgeführt.

Aus (2) ist bekannt, daß man Titansilikate, welche als Pulver, Kugeln, Extrudate oder Monolithe vorliegen können, in Kombination mit speziellen Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsystemen zur Epoxidierung von Olefinen wie Propen mittels Sauerstoff, welcher intermediär zu H_2O_2 umgewandelt wird, verwenden kann. Die Titansilikate können 1 bis 99 Gew.-% an Bindemitteln wie Silicium- oder Aluminiumoxid enthalten.

Derartige aus dem Stand der Technik bekannte Epoxidierungsverfahren weisen jedoch Nachteile auf. Bei Verwendung von nicht geformten Epoxidierungskatalysatoren wie in (1) sind diese zu feinkörnig, so daß sie mechanische Probleme, beispielsweise bei deren Abtrennung, verursachen. Auch ist die Verwendung zusätzlicher Hilfsmittel wie der Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsysteme in (2) oft unerwünscht, da solche Hilfsmittel zusätzlich Kosten und Aufwand verursachen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einfaches und effizientes Epoxidierungsverfahren von Olefinen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/Anthrachinon-Redoxsystems gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden ist.

Als verfestigende Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zur einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorform-

körper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der eingesetzte geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 0,1 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen; bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 als Kieselöl oder in Form von Tetraalkoxyalanen in den Formgebungsschritt eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z. B. Montmorillonite, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anaxite.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungshilfsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgenden Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

Die so hergestellten geformten Oxidationskatalysatoren weisen eine hohe massenspezifische Aktivität und eine für alle Umsetzungsfahrweisen und Reaktortypen ausreichende Härte und Abriebfestigkeit auf.

Die beschriebenen geformten Oxidationskatalysatoren sind im Prinzip aus der Schrift (2) bekannt.

Die geformten Oxidationskatalysatoren basieren auf Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolith-Struktur. Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des $Si(IV)$ teilweise Titan als $Ti(IV)$ steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

Im beschriebenen Oxidationskatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten der kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO_2 -Quelle, einer Titan- bzw.

Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z. B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch unter Hinzufügen von Alkalimetallverbindungen, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umgesetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß; daran kann sich eine Behandlung mit Alkalimetallverbindungen anschließen, um den Zeolith von der H-Form in die Kation-Form zu überführen. Das so hergestellte Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver wird dann im Sinne der vorliegenden Erfindung wie oben beschrieben geformt.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind solche mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β -Zeolith und des Mordenits.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden kann im Prinzip mit allen üblichen Umsetzungsarten und in allen üblichen Reaktortypen durchgeführt werden, beispielsweise in Suspensionsart oder in einer Festbettanordnung. Man kann kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeiten. Vorzugsweise wird die Epoxidierung jedoch in einer Festbettapparatur durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird zweckmäßigerweise in flüssiger Phase mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, welches üblicherweise eine Konzentration von 10 bis 50 Gew.-% aufweist, durchgeführt. Man arbeitet vorteilhafterweise bei einer Temperatur von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus, und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppen wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, (1-Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Epoxiden sowie die darin verwendeten geformten Oxidationskatalysatoren weisen eine Reihe von Vorteilen auf. Wie schon erwähnt besitzen die Oxidationskatalysatoren eine hohe massenspezifische Aktivität, welche sich auch im Laufe der Zeit nicht wesentlich vermindert, und eine ausreichende Härte und Abriebfestigkeit, was sie insbesondere für den Einsatz in Festbettapparaturen interessant macht. Dadurch, daß die Katalysatorformkörper keine klein- und kleinstteiligen Anteile besitzen, welche durch Rückhaltungseffekte negative Einflüsse ausüben können, ist das Neben- und Folgeproduktspektrum bei der Epoxidierung gering und eine damit verbundene Aktivitätsminderung über die Zeit praktisch nicht feststellbar.

Auch von Vorteil ist der nur geringe Anteil an benötigtem Bindemittel, d. h. maximal 10 Gew.-%, im geformten Oxidationskatalysator, üblicherweise enthalten solche Katalysatoren bis zu 20 Gew.-% an Bindemittel. Derart hohe Bindemittelgehalte beeinträchtigen naturgemäß die Aktivität des Katalysators.

Weiterhin ist von Vorteil, daß keine zusätzlichen kostenintensiven oder Aufwand verursachenden Hilfsstoffe wie Anthrachydrochinon/Anthrachinon-Redoxsysteme beim erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden müssen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Herstellung der Katalysatoren sowie die erfindungsgemäße Epoxidierung erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

Beispiel 1

In einem Vierhalskolben (2 l Inhalt) wurden 455 g Tetraethylorthosilikat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Abschließend versetzte man mit 800 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90°C bis 100°C wurde das aus der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 450 g) abdestilliert. Man füllte mit 1,5 l deionisiertem Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opake Sol in einen 2,5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

Mit einer Heizrate von 3°/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerührer, 200 U/min) auf eine Reaktionstemperatur von 175°C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene

Feststoff wurde bei 110°C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage 149 g).

Abschließend wurde unter Luft bei 550°C in 5 Stunden das im Zeolithen noch verbliebene Templat abgebrannt (Kalzinierungsverlust: 14 Gew.-%).

Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,5 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug 97%. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05–0,25 µm und das Produkt zeigte im IR eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2

1000 g Titansilikalit aus Beispiel 1 wurden in einer Mischung aus 6 l einer 5 gew.-%igen Schwefelsäure und 600 g 30 gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und bei 80°C 2 h lang gerührt. Danach wurde der so behandelte Titansilikalit abgesaugt und weitere dreimal wie beschrieben behandelt. Danach wurde der Titansilikalit in 6 l Wasser suspendiert, bei 80°C 2 h lang gerührt und abgesaugt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Danach wurde der so behandelte Festkörper bei 150°C getrocknet und anschließend bei 500°C 5 h lang unter Luft kalziniert.

Beispiel 3

950 g Titansilikalit aus Beispiel 2 wurden in 6 l einer 1 gew.-%igen Natriumacetatlösung in Wasser suspendiert und für 20 min unter Rückfluß gekocht, danach wurde der Titansilikalit abgesaugt. Dieser Vorgang wurde noch zweimal wiederholt. Anschließend wurde der so behandelte Titansilikalit in 6 l Wasser suspendiert, 30 min unter Rückfluß gekocht und abgesaugt. Auch dieser Vorgang wurde wiederholt. Der Titansilikalit wurde dann bei 150°C getrocknet und bei 500°C kalziniert.

Beispiel 4

100 g Titansilikalit aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Knetter unter Zugabe von 95 ml Wasser verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge ohne Binder betrug 9,5 N.

Beispiel 5

100 g Titansilikalit aus Beispiel 3 wurden mit 5 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Knetter unter Zugabe von 70 ml Wasser und 12,5 g ammoniumstabilisiertem Kiesesol (Ludox® AS-40, DuPont, 40 Gew.-% SiO₂) verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Seitendruckfestigkeit der Stränge mit 4,8 Gew.-% an Binder betrug 22,5 N.

Vergleichsbeispiel A

120 g Titansilikalit aus Beispiel 3 wurden mit 6 g Methylcellulose trocken gemischt. Dieses Gemisch wurde im Knetter unter Zugabe von 40 ml Wasser und 60g

Ludox AS-40 verdichtet und bei einem Preßdruck von 30 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Diese Stränge wurden über Nacht bei 110°C getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die Druckfestigkeit der Stränge mit 20 Gew.-% an Binder betrug 36,7 N.

Beispiel 6

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikalit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Beispiel 4 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf –30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 32,5 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 7,9 Gew.-%.

Beispiel 7

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikalit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Beispiel 5 eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf –30°C abgekühlt und 21,0 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 31,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 6,9 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel B

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g geformter Titansilikalit (Splitt mit einem Durchmesser zwischen 0,5 mm und 1 mm) aus Vergleichsbeispiel A eingefüllt und die Suspension wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf –30°C abgekühlt und 20,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 38,3 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug nur 0,9 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel C

In einen 250 ml Glasautoklaven wurden 45 ml Methanol und 1,5 g nicht geformter Titansilikalit aus Beispiel 3 eingefüllt und die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf –30°C abgekühlt und 23,2 g Propen wurden aufgepreßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 34,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 0°C unter Eigendruck gerührt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an

Propylenoxid betrug 12,6 Gew.-%.

Der abzentrifugiert Katalysator wurde mit 10 ml Methanol gewaschen, erneut abzentrifugiert und mit 45 ml Methanol wieder in den Glasautoklaven gefüllt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 20,4 g Propen wurden aufge- 5
preßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 26,0 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei 0°C unter Eigendruck geführt. Danach wurde der 10
Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 9,6 Gew.-%.

Der erneut abzentrifugierte Katalysator wurde mit 10 ml Methanol gewaschen, wiederum abzentrifugiert 15
und mit 45 ml Methanol wieder in den Glasautoklaven gefüllt. Der verschlossene Glasautoklav wurde danach auf -30°C abgekühlt und 19,7 g Propen wurden aufge-
preßt. Danach wurde der Glasautoklav auf 0°C erwärmt und 31,5 g 30 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung 20
wurden zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde 22,5 h bei 0°C unter Eigendruck geführt. Danach wurde der Katalysator abzentrifugiert und der Gehalt an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Der Gehalt an Propylenoxid betrug 7,8 Gew.-%. 25

Beispiel 8

In ein doppelwandiges Druck-Reaktionsrohr aus Glas (Innendurchmesser 17 mm, Länge 200 mm) wurden 10 g 30
Katalysator-Stränge aus Beispiel 4 eingefüllt. Mit einer Kreislaufpumpe wurde der Reaktor in aufsteigender Fahrweise mit Methanol geflutet, wobei zunächst 150 ml des Lösungsmittels in geradem Durchgang ge- 35
fahren wurden, um evtl. noch anhaftenden Katalysatorstaub zu entfernen.

Danach schaltete man den Lösungsmittelstrom als Rückführung mit einem Volumenstrom von ca. 5000 ml/h und kühlte den Reaktor mittels eines angeschlossenen Kryostaten auf eine Kühlmittel-Tempera- 40
tur von ca. $0-5^{\circ}\text{C}$.

Mittels eines direkt unter dem Reaktorzufuß angeordneten Begasungsrührers wurde Propen druckgeregelt bei 5 bis 7 bar zugefahren und innerhalb einer Stunde wurden über eine weitere Pumpe 1900 ml Wasser- 45
stoffperoxid (30 Gew.-% in Wasser) dem Kreislauf-Methanol zugesetzt.

Nach ca. 3 Stunden wurde mittels einer Probeschleife das Lösungsmittel analysiert. Die gaschromatographische Analyse zeigte einen Gehalt von 1,3 Gew.-% Pro- 50
pylenoxid entsprechend einer Ausbeute von 0,54 Mol. Die Lösungsmittelmenge im Umlauf betrug nach Reaktionsende ca. 3400 g.

Patentansprüche

55

1. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Oxidationskatalysators auf Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur 60
und in Abwesenheit eines Anthrahydrochinon/ Anthrachinon-Redoxsystems, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator durch verfestigende Formgebungsprozesse gef 65
2. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 1, 65
dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator einen Mindestpartikeldurchmes-

ser von 0,5 mm aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator bis zu 10 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, enthält.

4. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der geformte Oxidationskatalysator als Bindemittel Verbindungen des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans enthält.

5. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen und Wasserstoffperoxid nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidierung in einer Festbettapparatur durchgeführt.

6. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid aus Propen und Wasserstoffperoxid nach den Ansprüchen 1 bis 5.